



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

REC'D	04 JAN 2005
WIPO	PCT

출원번호 : 10-2003-0094542
Application Number

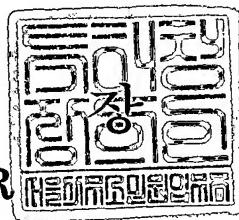
출원년월일 : 2003년 12월 22일
Date of Application DEC 22, 2003

출원인 : 한국엔지니어링플라스틱 주식회사
KOREA ENGINEERING PLASTICS CO., LTD
Applicant(s)

2004년 12월 08일

특허청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0005
【제출일자】	2003.12.22
【발명의 명칭】	내연료성이 우수한 폴리옥시메틸렌 조성물과 이의 성형품
【발명의 영문명칭】	Polyoxymethylene Composition Having High Fuel Resistance and Shaped Articles Produced Therefrom
【출원인】	
【명칭】	한국엔지니어링플라스틱 주식회사
【출원인코드】	1-1998-004277-8
【대리인】	
【명칭】	특허법인씨엔에스
【대리인코드】	9-2003-100065-1
【지정된변리사】	손원,영승윤
【포괄위임등록번호】	2003-049843-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김탁규
【성명의 영문표기】	KIM, Tak Kyu
【주민등록번호】	520303-1052316
【우편번호】	435-047
【주소】	경기도 군포시 궁내동 백두아파트 982동 2205호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정충렬
【성명의 영문표기】	JEONG, Chung Ryo!
【주민등록번호】	671117-1057311
【우편번호】	431-060
【주소】	경기도 안양시 동안구 관양동 1586-5 한가람아파트 205동 1202호
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】** 신기철**【성명의 영문표기】** SHIN,Ki Chul**【주민등록번호】** 720910-1805015**【우편번호】** 435-857**【주소】** 경기도 군포시 오금동 1156-1 한라아파트 403동 603호**【국적】** KR**【심사청구】** 청구**【취지】** 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
특허법인씨엔에스 (인)**【수수료】****【기본출원료】** 19 면 29,000 원**【가산출원료】** 0 면 0 원**【우선권주장료】** 0 건 0 원**【심사청구료】** 5 항 269,000 원**【합계】** 298,000 원**【감면사유】** 중소기업**【감면후 수수료】** 149,000 원**【첨부서류】** 1. 요약서·명세서(도면)_1통 2.중소기업기본법시행령 제2조에의한 중소기업에 해당함을 증명하는 서류_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 내연료성이 우수한 폴리옥시메틸렌 조성물과 이로부터 제조된 자동차 연료공급 및 순환 시스템 성형품에 관한 것이다. 보다 상세하게 본 발명은 폴리옥시메틸렌 중합체와, 마그네슘 스테아레이트 및 산화방지제를 포함하는 내연료성이 우수한 폴리옥시메틸렌 조성물 및 그로부터 제조된 성형품을 제공하는 것이다.

【색인어】

폴리옥시메틸렌, 마그네슘 스테아레이트, 산화방지제, 내연료성

【명세서】**【발명의 명칭】**

내연료성이 우수한 폴리옥시메틸렌 조성물과 이의 성형품{Polyoxymethylene Composition Having High Fuel Resistance and Shaped Articles Produced Therefrom}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 내연료성이 우수한 폴리옥시메틸렌 조성물과 이로부터 제조된 자동차 연료공급 및 순환 시스템 성형품에 관한 것이다. 보다 상세하게 본 발명은 마그네슘 스테아레이트를 포함하는 내연료성 폴리옥시메틸렌 조성물에 관한 것이다.
- <2> 세계 자동차 시장은 지속적인 경량화 및 일체화 추진으로 인하여 연료관련 부품에 적용되는 소재를 금속에서 플라스틱으로 대체하고 있는 추세이며, 적용 플라스틱에 대해 요구되는 물성 또한 점차 엄격해지고 있다.
- <3> 자동차 연료 관련 부품은 구동 조건에 따라, 폴리옥시메틸렌 (Polyoxymethylene; 이하 'POM'이라 함), 폴리아미드 6, 폴리아미드 12, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리페닐렌 설파이드, 고밀도 폴리에틸렌 등이 사용되고 있다.

- <4> 폴리옥시메틸렌은 결정성 수지로서 기계적 특성, 내크리프성, 내피로성, 내마찰마모성 및 내약품성이 우수하여, 각종 전기 및 전자제품이나, 자동차 부품 및 기타 기계 메커니즘 등과 같이 복합적인 물성이 요구되는 부품에 광범위하게 사용되고 있다.
- <5> 특히 자동차 산업의 발전으로 자동차에 적용되고 있는 POM의 사용량이 증가하는 추세이며, 그 중에서도 연료시스템의 사용량은 계속 늘어나고 있다.
- <6> 일반적으로 POM이 적용되는 가솔린 자동차 연료시스템의 구동온도는 최대 65°C이며, POM은 이러한 사용온도를 충족시키는 재료이다.
- <7> 그러나, 최근에 개발되고 있는 디젤엔진 자동차의 경우에는 연료부품의 최대 사용온도가 100 °C ~ 120 °C이며, 이는 종래에 요구되는 온도에 비하여 현저하게 증대된 것이다. 따라서, POM으로 제조되는 자동차용 부재 또한, 상기 증대된 요구를 충족시켜야 한다. 게다가, 디젤 연료는 고온에서 노화되어, POM을 분해시키는 것으로 알려져 있다. 특히, 디젤연료 중에 존재하는 황 화합물은 공기와 접촉하면 산화되어 산성의 황 화합물이 생성되고, 이러한 화합물은 POM에 대한 분해작용을 일으킨다.
- <8> 또한, 공격적인 가솔린 연료(Aggressive Fuel)에서도 산화물이 생성되면서 POM의 분해를 유발시켜 연료시스템의 내구성이 현저히 떨어지게 된다.

<9> 따라서, 연료와 직접 접촉되는 부품에 적용되는 재료는 상기 증대된 기계적 물성 및 내연료 내구성이 충족되는 재료가 요구된다.

<10> 미국 특허 제6,489,388호에는 상기 폴리옥시메틸렌을 이용한 내연료성 조성물로 아연산화물과 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol)을 포함하는 열가소성 성형 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 상기 아연산화물 및 폴리에틸렌글리콜을 포함하는 조성물의 내연료성(내디젤성) 결과를 보면 인장신율 유지율이 40~50 % 수준으로써 내연료 내구성의 개선 효과가 크지 않다.

<11> 따라서, 점차 강화되고 있는 자동차 제조사의 요구품질을 만족시키기 위해서는 보다 개선된 내연료성 폴리옥시메틸렌 조성물이 요구되어진다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<12> 본 발명의 목적은 공격적인 가솔린(Aggressive Fuel) 및 황화합물의 함량이 높은 디젤 등에 대한 내연료성이 우수한 폴리옥시메틸렌 조성물을 제공하는 것이다.

<13> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 폴리옥시메틸렌 조성물로부터 제조된 내연료 내구성이 우수한 자동차 연료 공급 및 순환 시스템 성형품을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<14> 본 발명에 의하면,

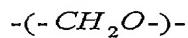
- <15> 폴리옥시메틸렌 중합체(A) 100중량부;
- <16> 마그네슘 스테아레이트(B) 0.1~2.0중량부; 및
- <17> 산화방지제(C) 0.01~1.0중량부
- <18> 를 포함하는 내연료성이 우수한 폴리옥시메틸렌 조성물이 제공된다.
- <19> 또한, 본 발명에서는 상기 조성물에 열안정제(D) 0.01~2.0중량부를 더욱 포함시킬 수 있다. 뿐만 아니라 본 발명에서는 상기 (A), (B) 및 (C)의 조성물 또는 상기 (A), (B), (C) 및 (D)의 조성물에 강화제 (E)를 50중량부 이하로 더욱 포함시킬 수 있다.
- <20> 본 발명에서는 상기 각각의 조성물로부터 제조된 내연료 내구성이 우수한 자동차 연료 공급 및 순환 시스템 성형품이 제공된다.
- <21> 이하, 본 발명에 대하여 보다 상세하게 설명한다.
- <22> 본 발명에 따라 폴리옥시메틸렌 수지에 마그네슘 스테아레이트 무기제산제 가 첨가되는 경우 폴리옥시메틸렌 수지 조성물(이하, 'POM 조성물' 이라 한다.)은 증대된 내연료성을 나타낸다.
- <23> 즉, 본 발명의 POM 조성물은 공격적인 가솔린 (Aggressive Fuel) 및 황화합물이 다량 포함된 고온 디젤에서도 POM의 분해가 유발되지 않고 인장강도 및 인장신율이 우수한 내연료성을

나타낸다. 여기서 공격적인 가솔린 (Aggressive Fuel)이란 POM의 분해를 유발시킬 수 있는 각종 화합물이 포함된 가솔린을 말한다.

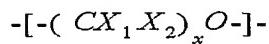
<24> 본 발명의 내연료성 폴리옥시메틸렌 조성물에 주재로 사용되는 폴리옥시메틸렌 중합체

(A)는 하기 화학식 1로 표시되는 옥시메틸렌 단위체의 단일중합체 혹은 하기 화학식 1의 단위체와 하기 화학식 2의 단위체가 랜덤하게 결합된 공중합체일 수 있다. 폴리옥시메틸렌 중합체 (A)는 바람직하게 10,000 내지 200,000g/mol 범위의 분자량을 갖는다.

<25> 【화학식 1】



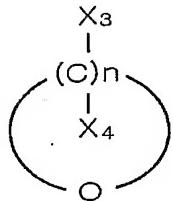
<26> 【화학식 2】



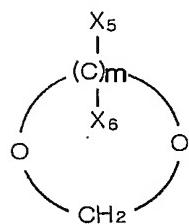
<27> 상기 화학식 2에서 X_1 및 X_2 는 서로 같거나 다르며, 수소, 알킬기 또는 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 단, X_1 및 X_2 가 둘 다 수소는 아니고, x 는 2 내지 6의 정수이다.

<28> 또한, 상기 옥시메틸렌 단일중합체는 포름알데히드 또는 이의 환상 올리고머, 즉 트리옥산을 중합하여 제조할 수 있으며, 상기 화학식 1의 단위체와 화학식 2의 단위체가 결합된 옥시메틸렌 공중합체는 포름알데히드 또는 이의 환상 올리고머와 하기 화학식 3으로 표시되는 환상 에테르 또는 하기 화학식 4로 표시되는 환상 포르말을 랜덤 공중합시킴으로써 얻을 수 있다.

<29> 【화학식 3】



<30> 【화학식 4】



<31> 상기 화학식 3 및 4에서, X_3 , X_4 , X_5 및 X_6 은 서로 같거나 다르며, 수소 또는 알킬기로부터 선택될 수 있고 동일한 탄소원자에 결합되거나 다른 탄소원자에 결합될 수 있으며, n 및 m 은 각각 2 내지 6의 정수이다.

<32> 상기 랜덤 공중합시 이용되는 공중합 단량체에 있어서, 환상 에테르로는 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드, 페닐렌옥사이드 등을 들 수 있으며, 환상 포르말로는 1,3-디옥소란, 디에틸렌글리콜포르말, 1,3-프로판디올포르말, 1,4-부탄디올포르말, 1,3-디옥세판포르말, 1,3,6-트리옥소칸 등을 들 수 있다. 바람직하게는 에틸렌옥사이드, 1,3-디옥소란, 1,4-부탄디올포르말 등의 단량체에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 단량체를 사용하는 것이 좋으며, 이들 단량체를 주단량체인 트리옥산 또는 포름알데히드에 첨가하고 루이스산을 촉매로

사용하여 랜덤 공중합 시킴으로써, 150°C 이상의 융점을 가지며 주쇄 내에 두 개 이상의 결합 탄소원자를 가진 옥시메틸렌 공중합체를 형성하게 된다.

<33> 상기 옥시메틸렌 공중합체에 있어서, 옥시메틸렌 반복단위에 대한 옥시메틸렌 결합구조의 비율은 0.05 내지 50몰 배 범위, 바람직하게는 0.1 내지 20몰 배의 범위이다.

<34> 또한 옥시메틸렌 중합체의 중합반응에 사용되는 중합 촉매로는 공자의 음이온성 촉매 또는 양이온성 촉매가 모두 사용될 수 있다. 트리옥산의 중합화 촉매로는 염소, 브롬, 요오드와 같은 할로겐; 알킬 또는 알릴솔폰산, HClO_4 , HIO_4 , HCIO_4 의 유도체, $\text{CPh}_3\text{C}(\text{I}\text{O}_4)$, R_3SiHSO_4 등과 같은 유기산 및 무기산; BF_3 , SbF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , FeCl_3 , ZrCl_4 , MoCl_5 , SiF_4 등의 금속 할로겐 화합물; $\text{BF}_3 \cdot \text{OH}_2$, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, $\text{BF}_3 \cdot \text{OBu}_2$, $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{PF}_5 \cdot \text{HF}$, $\text{BF}_3\text{-10-하이드록시아세트페놀}$, $\text{Ph}_3\text{CSnCl}_5$, Ph_3CBF_4 , $\text{Ph}_3\text{CSbCl}_6$ 등과 같은 금속할로겐화물의 촉체; 구리, 아연, 카드뮴, 철, 코발트, 니켈의 카르복시레이트 화합물과 같은 금속에스테르; $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SO}_2$, $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{인산에스테르}$ 등과 같은 금속산화물; 및 유기금속과 금속 할로겐화합물을 조합시킨 촉매 등을 언급 할 수 있는데, 이중 삼불화붕소의 배위결합 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 및 $\text{BF}_3 \cdot \text{OBu}_2$ 를 사용하는 것이 좋다. 중합 촉매의 첨가량은 트리옥산 1몰에 대하여 2×10^{-6} 내지 2×10^{-2} 몰의 범위가 바람직하다.

<35> 상기 중합은 괴상중합, 혼탁중합 또는 용액중합의 형태로 수행될 수 있으며, 반응온도는 0 내지 100°C의 범위, 바람직하게는 20 내지 80°C의 범위이다.

<36> 한편, 중합후 잔존촉매를 실활시키기 위한 실활제로는, 일반적으로 트리에틸아민과 같은 3차 아민류, 티오펜과 같은 환상의 황화합물, 트리페닐포스핀과 같은 인계 화합물이 있는데, 이들의 공통적인 특징은 비공유 전자쌍을 갖고 있는 루이스 염기물질로서 촉매와 촉매를 형성하게 된다는 것이다.

<37> 또한, 폴리옥시메틸렌의 중합반응시에는 사슬 전달제(Chain Transferring Agent)로서, 알킬치환페놀이나 에테르류를 사용할 수 있으며, 특히 바람직하게는 디메톡시메탄 등과 같은 알킬에테르를 사용한다.

<38> 상기 폴리옥시메틸렌 중합체 100중량부당 내연료성을 개선하기 위해 무기제산제인 마그네슘 스테아레이트(B)가 0.1~2.0 중량부, 보다 바람직하게는 0.5~2.0 중량부로 첨가된다. 마그네슘 스테아레이트가 0.1중량부 보다 적은 양으로 첨가되면 충분한 내연료성 증대 효과가 나타나지 않으며, 2.0중량부를 초과하여 첨가되면 POM 조성물의 일반물성 및 열안정성이 저하되므로 바람직하지 않다.

<39> 본 발명에 사용되는 산화방지제(C)는 헌더드페놀류, 예를 들면, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 헥사메틸렌글리콜-비스-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시히드로신나메이트), 테트라카스[메틸렌(3,5-디-t-부틸-4-히드로시히드로신나메이트)]메탄, 트리에틸렌글리콜-비스-3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트, 1,3,5-트리메틸

-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, n-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페놀)프로파오네이트,

1,6-헥산-디올-비스-3(3,5-디-t-부틸-4-히드록시-페닐)프로파오네이트, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-t-부틸페놀), 4,4'-부틸리텐-비스-(6-t-부틸-3-메틸-페놀), 디-스테아릴 3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질포스네이트, 2-t-부틸-6-(3-t-부틸-5-메틸-2-히드록시벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트, 3,9-비스2-[3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐) 프로파오닐옥시]-1,1-디메틸에틸-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸 등, 또는 헌더드아민류, 예를 들면 4-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-아크리로옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-시클로헥시옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-페녹시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-벤질옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(페닐카르바모일옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)옥살레이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)알로네이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아디페이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세퍼케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-피페리딜)세퍼케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)테레프탈레이트, 1,2-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜옥시)에탄, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌-1,6-디카르바메이트, 비스(1-미틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아디페이트, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)벤젠-1,3,5-트리카르복실레이트 등이 있다. 그 중에서 트리에틸렌글리콜-비스-3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)-프로파오네이트, 1,6-헥산-디올-비스-3(3,5-디-t-부틸-4-히드록시-페닐)프로파오네이트, 테트라키스[메틸렌(3,5-디-t-부틸-4-히드록시히드로신나메이

트)] 메탄을 사용하는 것이 바람직하며, 트리에틸렌글리콜-비스-3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)-프로피오네이트가 더욱 바람직하다. 산화방지제는 폴리옥시메틸렌 중합체 100중량부당 0.01 내지 1.0 중량부의 양으로 사용되고, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량부의 범위이다. 산화방지제 함량이 0.01중량부 미만이면 POM의 열정성이 좋지 않고 1.0중량부를 초과하면, 산화방지제의 효과가 더 이상 향상되지 않는다.

<40> 본 발명에 사용되는 열안정제(D)로는 포름알데히드와 반응하여 폴리옥시메틸렌 중합물의 열안정성을 향상시키는 역할을 수행하는 함질소계 화합물, 예를 들면, 6-페닐-1,3,5-트리아진-2,4-트리아민(벤조구아나민), 2,4,6-트리아미노-1,3,5-트리아진(멜라민), 카르보닐디아미드(우레아), 디시안디아미드, 아이소프탈릭디히드라지드(히드라진), 또는 알콜계 화합물, 예를 들면, 폴리에틸렌글리콜, 에틸렌-비닐알콜 코폴리머, 솔비톨, 솔비탄 등이 바람직하며, 2,4,6-트리아미노-1,3,5-트리아진(멜라민)이 특히 바람직하다. 열안정제는 폴리옥시메틸렌 중합체 100중량부당 0.01 내지 2.0중량부, 바람직하게는 0.1 내지 1.0 중량부의 범위로 사용될 수 있다. 열안정제의 첨가량이 2.0중량부를 초과하면 수득한 성형품의 물성이 저하된다.

<41> 필요에 따라, 유리섬유(Glass Fiber), 탄소섬유(Carbon Fiber), 위스커(Wisker), 카본블랙(Carbon Black), 흑연(Graphite), 황화몰리브덴 (Molybdenum Disulfide), 탄산칼슘(Calcium Carbonate) 및 탈크(Talcum)로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 강화제(E)가 POM 조성물 100 중량부당 50 중량부 이하로 사용될 수 있다.

<42> 본 발명의 마그네슘 스테아레이트가 첨가된 폴리옥시메틸렌 조성물은 연료와 장시간 접촉되는 경우에도 기계적 물성, 중량 및 치수 등이 안정할 뿐만 아니라, 생산성이 우수하여 자동차 등의 내연료성이 요구되는 부품의 제조에 유용하다.

<43> 이하, 실시예를 통해 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예로서 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

<44> 실시예 1-2 및 비교예 1-6

<45> 본 실시예 및 비교예는 무기제산제의 종류에 따른 POM 조성물의 물성에 대하여 평가하였다.

<46> 1. 폴리옥시메틸렌 조성물의 제조

<47> POM으로 KEPITAL F25-03H(한국 엔지니어링 플라스틱 제), 산화방지제로서 1010(songnox 송원산업: 테트라키스[메틸렌(3,5-디-t-부틸-4-히드록시히드로신나메이트)]페탄) 0.2 phr, 열안정제로서 멜라민(Melamine 삼성정밀화학) 0.1 phr, 그리고 무기제산제로 하기 표 1 나타낸 각종 물질 1.0 phr을 배합한 다음, 170~230 °C에서 압출가공하여 POM 조성물을 펠렛화하였다. 그리고, 각 POM 조성물을 170~210 °C 온도에서 사출성형하여 시편을 제작하여, 이를 하기 실시예 1 및 비교예 1-6의 POM 조성물로 표시하였다. 또한 상기 실시예 1에서 열안정제를 사용하지 않은 것을 제외하고는 동일하게 시편을 제작하여 하기 표 1에 실시예 2로써 표시하였다.

<48>

[표 1]

구 분	화학구조식	분자량	융점 (°C)	외관
마그네슘옥사이드	MgO	40	2,800	백색분말
마그네슘스테아레이트	Mg(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂	591	120~135	백색분말
칼슘옥사이드	CaO	56	2,900	백색분말
칼슘스테아레이트	Ca(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂	607	150~160	백색분말
징크옥사이드	ZnO	81	2,250	백색분말
징크스테아레이트	Zn(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂	632	116~125	백색분말

<49> 2. 물성평가

<50> 제작된 실시예 1-2 및 비교예 1-6의 각 시편에 대한 인장강도, 인장신율, 중량변화, 치수변화를 측정하여 각 조성물의 내연료성을 평가하였으며, 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

<51> 상기 제조된 각 시편을 고온고압용 용기를 이용하여 디젤 (황 중량 1 % 함유)에 침지시켜 100 °C에서 각각 0 h, 500 h, 1,000 h 경과된 시편의 인장강도, 인장신율, 중량변화 및 치수변화에 대하여 평가하였다.

<52> (인장강도 및 인장신율)

<53> UTM(만능재료시험기)를 사용하여 시험속도 5 mm/min, 게이지 길이 115 mm로 하여 인장강도 및 인장신율을 평가하였다.

<54> (중량변화)

<55> 침지 시험편 표면을 닦은 후 5분이내에 화학천칭(Chemical Balance)에서 인장시험편 각각의 중량을 측정하였다.

<56> (치수변화)

<57> 침지 시험편 표면을 닦은 후 5분 이내에 버어니어캘리퍼스를 사용하여 시험편의 치수를 측정하였다.

<58> [표 2]

<59>

	무기 제산체	물성	침지시간		
			0시간	500시간	1000시간
비교 예 1	-	인장강도(kgf/cm ²)	592 (100%)	586 (99%)	516 (87%)
		인장신율(%)	74 (100%)	59 (80%)	8 (11%)
		중량변화	기준	+1.0%	+0.6%
		치수변화(두께)	기준	+1.1%	+1.0%
비교 예 2	ZnO	인장강도(kgf/cm ²)	602 (100%)	590 (98%)	579 (96%)
		인장신율(%)	70 (100%)	82 (117%)	31 (44%)
		중량변화	기준	+0.6%	+0.2%
		치수변화(두께)	기준	+0.7%	+0.4%
비교 예 3	Zn-St	인장강도(kgf/cm ²)	575 (100%)	562 (98%)	562 (98%)
		인장신율(%)	75 (100%)	54 (72%)	50 (67%)
		중량변화	기준	+0.4%	-0.1%
		치수변화(두께)	기준	+0.6%	+0.2%
비교 예 4	CaO	인장강도(kgf/cm ²)	579 (100%)	576 (99%)	572 (99%)
		인장신율(%)	54 (100%)	65 (120%)	68 (126%)
		중량변화	기준	+0.7%	+0.6%
		치수변화(두께)	기준	+0.3%	+0.8%
비교 예 5	Ca-St	인장강도(kgf/cm ²)	579 (100%)	562 (97%)	557 (96%)
		인장신율(%)	52 (100%)	78 (150%)	68 (131%)
		중량변화	기준	+0.4%	+0.1%
		치수변화(두께)	기준	+0.6%	+0.5%
비교 예 6	MgO	인장강도(kgf/cm ²)	598 (100%)	594 (99%)	594 (99%)
		인장신율(%)	54 (100%)	67 (124%)	72 (133%)
		중량변화	기준	+1.2%	+1.2%
		치수변화(두께)	기준	+0.6%	+0.8%
실시 예 1	Mg-St	인장강도(kgf/cm ²)	580 (100%)	576 (99%)	575 (99%)
		인장신율(%)	64 (100%)	91 (142%)	91 (142%)
		중량변화	기준	+1.1%	+1.2%
		치수변화(두께)	기준	+0.9%	+1.1%
실시 예 2	Mg-St	인장강도(kgf/cm ²)	585 (100%)	583 (100%)	572 (98%)
		인장신율(%)	51 (100%)	60 (118%)	62 (122%)
		중량변화	기준	+1.0%	+1.3%
		치수변화(두께)	기준	+0.8%	+1.0%

<60> - ZnO : 징크 옥사이드

- Zn-St: 징크 스테아레이트

<61> - CaO : 칼슘옥사이드

- Ca-St: 칼슘 스테아레이트

<62> - MgO : 마그네슘옥사이드

- Mg-St: 마그네슘 스테아레이트

<63> 상기 표 2에서 알 수 있듯이, 무기제산제에 따라 인장강도 및 인장신율 유지율의 차이가 있으며, 마그네슘 스테아레이트가 첨가된 폴리옥시메틸렌 조성물의 내연료성(내디젤)이 우수함을 알 수 있다.

<64> 실시예 3

<65> 본 실시예는 상기 실시예 1의 POM 조성에 유리섬유를 25중량부 강화한 POM조성물을 제조하여 상술한 바와 같이 물성에 대하여 평가하여 다음의 표 3에 나타내었다.

<66> 비교예 7

<67> 본 비교예는 상기 비교예 1의 POM 조성에 유리섬유를 25중량부 강화한 POM조성물을 제조하여 상술한 바와 같이 물성에 대하여 평가하여 다음의 표 3에 나타내었다.

<68>

[표 3]

	무기 제산제	물성	침지시간		
			0시간	500시간	1000시간
비교예 7	-	인장강도(kgf/cm ²)	1400 (100 %)	840 (60 %)	321 (23 %)
		인장신율(%)	1	0.6	0.2
		중량변화	기준	+1.2 %	-0.8 %
		치수변화	기준	+0.1 %	+0.2 %
실시예 3	Mg-St	인장강도(kgf/cm ²)	1400 (100 %)	980 (70 %)	900 (64 %)
		인장신율(%)	1	0.8	0.7
		중량변화	기준	+1.2 %	+1.4 %
		치수변화	기준	+0.1 %	+0.2 %

<69> 상기 표 3에서 알 수 있듯이, 유리섬유가 강화된 POM 조성물이 경우에도 마그네슘 스테아레이트가 첨가된 경우가 내디겔성(내연료성)이 우수함을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<70> 마그네슘 스테아레이트가 첨가된 본 발명의 폴레옥시메틸렌 조성물은 연료와 접촉하는 경우에도 인장강도, 인장신율, 중량 및 치수가 안정하여, 내연료 내구성이 대폭 향상 되었음을 알 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

폴리옥시메틸렌 중합체(A) 100중량부;
마그네슘 스테아레이트(B) 0.1~2.0중량부; 및
산화방지제(C) 0.01~1.0중량부
를 포함하는 내연료성이 우수한 폴리옥시메틸렌 조성물.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 조성물에 열안정제(D) 0.01~2.0중량부가 더욱 포함되는 것을 특징으로 하는 내연료성이 우수한 폴리옥시메틸렌 조성물.

【청구항 3】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 조성물에 강화제(E)가 50중량부 이하로 더욱 포함되는 것을 특징으로 하는 내연료성이 우수한 폴리옥시메틸렌 조성물.

【청구항 4】

제 1항 또는 제 2항의 폴리옥시메틸렌 조성물로부터 제조된 성형품.

【청구항 5】

제 3항의 폴리옥시메틸렌 조성물로부터 제조된 성형품.

